

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-217019

(43)公開日 平成9年(1997)8月19日

| (51)Int.Cl. <sup>8</sup>            | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 9 B 67/20                       |       |        | C 0 9 B 67/20 | A      |
| C 0 8 K 5/16                        |       |        | C 0 8 K 5/16  |        |
| C 0 8 L 33/02                       | L H R |        | C 0 8 L 33/02 | L H R  |
| 33/06                               | L H U |        | 33/06         | L H U  |
| C 0 9 B 67/08                       |       |        | C 0 9 B 67/08 | A      |
| 審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 19 頁) 最終頁に続く |       |        |               |        |

(21)出願番号 特願平8-25297

(22)出願日 平成8年(1996)2月13日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 鷹尾 長幸

茨城県竜ヶ崎市松ヶ丘3-8-19

(72)発明者 浅田 匡彦

千葉県千葉市若葉区都賀の台2-11-1

(72)発明者 齊藤 直人

千葉県四街道市美しが丘3-8-6 パー  
ディタウン6-A-202

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 顔料組成物の製造方法及びその方法による顔料組成物を含有する水性着色液

(57)【要約】

【目的】 微粒子で分散安定性に優れた水性顔料分散液を安価に製造方法する手法を開発し、水系の顔料分散液を用いる水性塗料、水性インキや捺染、あるいは自動車塗料、カラーフィルタやジェットインキ等の微細な粒子が要求される用途に、安価に提供すること。

【構成】 (1) ①粗顔料又は粗顔料を乾式粉碎して得た粉碎粗顔料、②カルボキシル基含有アクリル樹脂のアルカリ塩及び③水及び／又は水性溶媒を混合する第1工程、(2) 第1工程で得た混合物を機械的に分散させる第2工程、(3) 第2工程で得た分散物に酸を加えて、顔料に樹脂を析出させる第3工程、及び(4) 第3工程で得た析出物にアルカリを加えて再中和する第4工程から成る顔料組成物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) ①粗顔料又は粗顔料を乾式粉碎して得た粉碎粗顔料、②カルボキシル基含有アクリル樹脂のアルカリ塩及び③水及び／又は水性溶媒を混合する第 1 工程、

(2) 第 1 工程で得た混合物を機械的に分散させる第 2 工程、

(3) 第 2 工程で得た分散物に酸を加えて、顔料に樹脂を析出させる第 3 工程、及び

(4) 第 3 工程で得た析出物にアルカリを加えて再中和 10 する第 4 工程から成る顔料組成物の製造方法。

【請求項 2】 第 1 工程において使用する粉碎粗顔料が粗顔料をアトライターを用いて乾式粉碎して得たものである請求項 1 記載の顔料組成物の製造方法。

【請求項 3】 第 1 工程で得た混合物を加熱処理した後、第 2 工程に移行する請求項 1 又は 2 記載の顔料組成物の製造方法。

【請求項 4】 第 2 工程が、第 1 工程で得た混合物をビーズミルを用いて分散させる工程である請求項 1、2 又は 3 記載の顔料組成物の製造方法。

【請求項 5】 第 1 工程で使用するカルボキシル基含有アクリル樹脂の酸価が  $30 \sim 200 \text{ KOHmg/g}$  の範囲にある請求項 1、2、3 又は 4 記載の顔料組成物の製造方法。

【請求項 6】 得られた顔料組成物が顔料の周囲をカルボキシル基含有アクリル樹脂で被覆された状態にある請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の顔料組成物の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の製造方法で得られる顔料組成物を含有する水性着色液。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、塗装鋼板、建材、缶等の水性塗料、繊維を染色する捺染剤、グラビアインキ、フレキソインキ等の水性インキ、水性ボールペン、万年筆、水性サインペン、水性マーカー等の筆記具、バブルジェット方式、サーマルジェット方式、ピエゾ方式等のオンデマンドタイプのインクジェットプリンター用の水性記録液、液晶テレビやラップトップ型のパソコン等に使用されるカラーフィルタ等に使用する 40 材料として有用なマイクロカプセル化された顔料組成物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、顔料あるいは顔料に分散改良剤等の処理を施した顔料組成物を使用するには、顔料が有する美しい色彩を表現するために、インキや塗料の媒体で分散する必要があった。また、インキや塗料に用いられるマイクロカプセルやミルベース等の加工顔料は、顔料を使用して加工を行っている。

【0003】例えば、特開平 7-238234 号公報に 50

は、ビスフェノール系化合物中のジオールと多塩基酸の部分エステル化物を縮合して得られた水性樹脂と顔料と水と中和剤からなる水性顔料分散液、特開平 5-43704 号公報には、色素、水不溶性で常温で固体の樹脂、水溶性の無機塩及び水溶性溶剤を機械的に混練し水洗した後、乾燥して得た混合物を溶媒に分散してなる顔料組成物、特開平 3-221137 号公報には、水に対する自己分散能を有する樹脂を用いて疎水性物質（有機顔料等）を微小カプセル化する製造方法が開示されている。

【0004】これらに使用する顔料は、鮮明な色相を得ること、分散をしやすくすること、あるいは耐候性を良くすること等のために、粗顔料を合成した後、結晶型を整えたり、一次粒子径の形や大きさを揃えたりして製造した、いわゆる顔料化されたものである。このため、従来の顔料組成物や加工顔料は、顔料合成後の粗顔料を使用することができないため、労力やエネルギー等がかかりコストが高かった。

【0005】また、これらの顔料は、再度分散を必要としたり、塗料やインキに使用した場合、必ずしも要求性能を満たすとは限らなかった。

【0006】特に、高鮮明、高透明、高精細度等が要求される自動車塗料、カラーフィルターやジェットインク等は、塗料やインキ等の一般的に使用される有機顔料に比べて、一次粒子径が細かい。そのため、それら自動車塗料、カラーフィルターやジェットインク等を製造するには多大なエネルギーや労力を要する結果、生産コストが高くなる、という問題点があった。また、これらに使用される顔料は、二次凝集が強いため、一次粒子にまで分散させるには多大なエネルギーを必要とする、という問題点があった。さらにまた、顔料を一次粒子まで分散できたとしても、分散液中の顔料を安定に保つには種々の工夫が必要であるという問題点があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、微粒子で分散安定性に優れた水性顔料分散液を安価に製造方法する手法を開発し、水系の顔料分散液を用いる水性塗料、水性インキや捺染、あるいは自動車塗料、カラーフィルタやジェットインキ等の微細な粒子が要求される用途に、安価に提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意、検討を重ねた結果、

(1) ①粗顔料又は粗顔料を乾式粉碎して得た粉碎粗顔料、②カルボキシル基含有アクリル樹脂のアルカリ塩及び③水及び／又は水性溶媒を混合する第 1 工程、

(2) 第 1 工程で得た混合物を機械的に分散させる第 2 工程、

(3) 第 2 工程で得た分散物に酸を加えて、顔料に樹脂を析出させる第 3 工程、及び

(4) 第3工程で得た析出物にアルカリを加えて再中和する第4工程から成る顔料組成物の製造方法が、従来の顔料水性分散液の製造コスト低減し、また、再分散を必要としないことから、塗料やインキの製造コストまでも低減でき、さらに、第1工程で得られた混合物を加熱処理することにより微細な分散体が見出し、本発明を完成するに至った。また、この顔料組成物を用いた水性着色液が、微粒子で、分散安定性に優れ、鮮明性、透明性、精細性に優れた塗膜を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は上記課題を解決するために、

(1) ①粗顔料又は粗顔料を乾式粉碎して得た粉碎粗顔料、②カルボキシル基含有アクリル樹脂のアルカリ塩及び③水及び／又は水性溶媒を混合する第1工程、

(2) 第1工程で得た混合物を機械的に分散させる第2工程、

(3) 第2工程で得た分散物に酸を加えて、顔料に樹脂を析出させる第3工程、及び

(4) 第3工程で得た析出物にアルカリを加えて再中和する第4工程から成る顔料組成物の製造方法及び当該製造方法で得られる顔料組成物を含有する水性着色液を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法の第1工程で使用する粗顔料は、顔料合成後の粗顔料であれば特に限定されない。さらに、粗顔料を乾式粉碎したものであってもよい。

【0011】本発明の製造方法の第1工程で使用する粗顔料の種類は特に限定されないが、合成後、何等顔料にするための処理が施されていない物で十分である。そのような粗顔料としては、例えば、キナクリドン系粗顔料、キナクリドンキノ系粗顔料、ジオキサジン系粗顔料、フタロシアニン系粗顔料、アントラピリミジン系粗顔料、アンサンスロン系粗顔料、インダンスロン系粗顔料、フラバンスロン系粗顔料、ペリレン系粗顔料、ジケトピロロピロール系粗顔料、ペリノン系粗顔料、キノフタロン系粗顔料、アントラキノ系粗顔料、チオインジゴ系粗顔料、ベンツイミダゾロン系粗顔料、イソインドリノン系粗顔料、アゾメチン系粗顔料又はアゾ系粗顔料などが挙げられる。

【0012】上記粗顔料の製造方法としては、例えば、無水フタル酸、尿素、無水塩化第一銅、モリブデン酸アンモニウム及び溶媒として炭素原子数5～8個のアルキル基を有するアルキルベンゼンの混合物を高温下で反応させた後、洗浄、乾燥させる銅フタロシアニン粗顔料の製法；2,5-ジアリールアミノテレフタル酸をポリリン酸又はポリリン酸アルキルエステル溶液で環化反応を行って得た環化反応液を水中に取り出し、洗浄し、乾燥

させるキナクリドン系粗顔料の製法；78～80%硫酸水溶液中で $\alpha$ 型インダンスロンを $\delta$ 型に結晶転換させる $\delta$ 型インダンスロン系粗顔料の製法；ペリレンテトラカルボン酸無水物と各種アミンとをイミド化して洗浄、乾燥させるペリレン系粗顔料の製法；プロタミン酸を酸触媒を使用して2量化するジアミノアンスラキノ系粗顔料の製法；2-アミノエチルカルバゾール、クロラニル、酢酸ソーダをオルソジクロロベンゼン中で45℃で反応させた後、トルエンスルホン酸クロライドを加え、150℃以上で酸化するカルバゾールジオキサジン粗顔料の製法；、アミン成分を塩酸性下亜硝酸ソーダで低温下ジアゾ化してカップリング成分とジアゾカップリング反応をさせるアゾ系粗顔料の製法等が挙げられる。

【0013】粗顔料を乾式粉碎して得た粉碎粗顔料としては、上記粗顔料又は粗顔料と粉碎助剤をアトライターやボールミル等の乾式粉碎機でボールやロットを用いて粉碎し、粉碎後粉碎助剤等の不純物を水洗する。とりわけ生産性の点からアトライターを用いる方法がより好ましい。

【0014】乾式粉碎の条件としては、粉碎温度は室温～100℃、粉碎回転数は10～2000rpmの範囲、粉碎時間は10分～5時間で行なうことが好ましい。

【0015】乾式粉碎の際に使用できる助剤としては、塩化ナトリウムや硝酸ナトリウム等の無機塩やアクリル系、ウレタン系やポリエステル系の固形状の樹脂や分散剤等が挙げられる。

【0016】これら粗顔料や粉碎粗顔料を使用する形態としては、水を含んだウェットケーキや乾燥した粉体粗顔料の形態で使用する事ができる。生産性の上からウェットケーキを使用することが好ましい。

【0017】顔料組成物の原料としてこれらの粗顔料や、乾式粉碎粗顔料を使用することにより、顔料化工程を省け、顔料組成物の製造工程の短縮や製造コストの低減が図れることは言うまでもない。

【0018】本発明の第1工程における混合物中の粗顔料及び乾式粉碎粗顔料の含有割合は、1～60重量%の範囲が好ましく、5～50重量%の範囲が特に好ましい。

【0019】本発明の製造方法で使用するカルボキシル基含有アクリル樹脂としては、カルボキシル基を有していれば特に制限がないが、カプセル膜として、あるいは着色液の塗膜として充分なるものを得るために、通常、数平均分子量が1,000～100,000の範囲のものが好ましく、3,000～50,000の範囲のものが特に好ましく、かつ、溶媒に溶解して溶液となるものが好ましい。

【0020】カルボキシル基含有アクリル樹脂は、カルボキシル基を、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミ

ン、N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ジェチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-エチル-2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-(アミノエチル)エタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、アンモニア、トリエチルアミン、ピペリジン、モルフォリン等の有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の如き無機塩基等を用いて中和し、アルカリ塩として用いられる。

【0021】カルボキシル基含有アクリル樹脂中のカルボキシル基の量は、酸価が30~200KOHmg/gの範囲が好ましく、50~150となる範囲がより好ましい。カルボキシル基含有アクリル樹脂中の酸価が200を越えると、親水性が高くなり過ぎるため、着色された塗膜の耐水性が著しく低下する傾向にあり、また、酸価が30よりも低いと、顔料組成物中の顔料の安定性が損なわれたり分散粒子径が大きくなる傾向にあるので、好ましくない。

【0022】本発明の製造方法で使用するカルボキシル基含有アクリル樹脂は、カプセル壁材として充分なる分子量を有し、特に壁形成化という操作を必要としないが、カプセル壁の耐溶剤性や耐久性などの特性を一層向上させるために、あるいは、着色液の膜形成後の膜強度を高めるために、予め、使用するカルボキシル基含有アクリル樹脂それ自体に、グリシジル基、イソシアネート基、水酸基又は $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和二重結合(ビニル基)の如き反応性活性基をペンダントさせておくことによって、あるいは、反応性活性基を有する架橋剤、例えば、メラミン樹脂、ウレタン樹脂エポキシ樹脂、エチレン性不飽和モノマーやオリゴマー等の光硬化剤などを混入させておくことによって、カプセルの形成時又は形成後、あるいは、着色液の塗膜形成後に、これらの反応性活性基や官能基などを利用して、カプセル壁材用としてのカルボキシル基含有アクリル樹脂それ自体の分子量を増大させたり、架橋しゲル化する性能を付与させておくことがより好ましい。

【0023】カルボキシル基含有アクリル樹脂は、例えば、カルボキシル基を有するアクリルモノマー(以下、カルボキシル基含有アクリルモノマーと略す)と、更に必要に応じてこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを溶媒中で重合して得られる。

【0024】カルボキシル基含有アクリルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

【0025】カルボキシル基含有アクリルモノマーと共重合し得る他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸

メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル等の如き(メタ)アクリル酸エステル;ステアリン酸とグリシジルメタクリレート付加反応物等の如き油脂脂肪酸とオキシラン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物;炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応物;スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等の如きスチレン系モノマー;イタコン酸ベンジル等の如きイタコン酸エステル;マレイン酸ジメチル等の如きマレイン酸エステル;フマル酸ジメチル等の如きフマル酸エステル;アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、アクリル酸アミノエチルアミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルアミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

【0026】グリシジル基、イソシアネート基、水酸基又は $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和二重結合(ビニル基)の如き反応性活性基を有するモノマーとしては、N-ビニルピロリドン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-

イルメチルアクリレート、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルメタクリレート、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテル、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテル、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0027】重合開始剤としては、例えば、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の如き過氧化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等の如きアゾ化合物などが挙げられる。

【0028】カルボキシル基含有アクリルモノマーと、更に必要に応じて、これらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを重合する際に使用する溶媒としては、例えば、ヘキサン、ミネラルスピリット等の如き脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き芳香族炭化水素系溶剤；酢酸ブチル等の如きエステル系溶剤；メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン等の如きケトン系溶剤；メタノール、ブタノール等の如きアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン等の如き非プロトン性極性溶剤などが挙げられるが、これらの中で水溶性溶媒が好ましい。これらの溶剤は2種以上を併用して用いることもできる。

【0029】これら重合性モノマーの重合方法は、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合など公知の重合方法が利用できるが、溶液重合が簡便なので好ましい。

【0030】本発明の第1工程におけるカルボキシル基含有アクリル樹脂の使用量は、粗顔料又は乾式粉碎粗顔料100重量部に対して、10～200重量部の範囲が好ましく、20～150重量部の範囲が特に好ましい。

【0031】本発明の第1工程で使用する水性溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレンエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリ

エチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水性溶媒の中でも、アルコール類、グリコール類及びケトン類が好ましい。

【0032】また、本発明の第1工程で使用する水は、顔料組成物の用途によって、イオン交換水、純水、蒸留水、工業用水等を使用する。

【0033】これらの原料を混合する混合機としては、ディスパー、ホモミキサー等の簡単な混合機で十分である。

【0034】さらに、この第1工程で得た混合物を第2工程で直接使用することもできるが、第2工程における分散エネルギーや分散時間を短縮できることから、混合物を加熱処理することが好ましい。

【0035】加熱処理の方法としては、還流管が備え付けられている加熱処理できる容器に混合物を入れ攪拌しながら加熱処理するか、又は、オートクレーブ等の加圧容器に密閉して加圧下に加熱処理する方法等が挙げられる。

【0036】加熱する場合の加熱温度は、40～200℃の範囲が好ましく、50℃～150℃の範囲が特に好ましい。

【0037】圧力は、常圧～10kg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、常圧～7kg/cm<sup>2</sup>の範囲がより好ましく、特に常圧は加圧容器を使用しないで済むので、最も好ましい。

【0038】このような加熱処理を行なうことにより、粗顔料や粉碎粗顔料の一次粒子の結晶が成長することによって、凝集がほぐれる結果、顔料組成物の製造時間が短縮される。

【0039】第2工程において、第1工程で得た混合物を機械的に分散させるために用いる機械としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、ローミル、コロイドミル、ディスパー、ホモジナイザー、超音波分散機等が挙げられる。これらの分散機の中でも、生産性や微細な分散体を製造する上で、細かい分散媒体を使用できるビーズミルが特に好ましい。

【0040】そのようなビーズミルとしては、例えば、横型のダイノミル（シンマルエンタープライゼス社製）、スパイクミル（井上製作所社製）；縦型のドライスミル（ドライスヴェルケ社製）、サンドミル（カンペ家庭塗料社製）等が挙げられる。

【0041】分散の際に用いる分散媒体としては、例えば、ジルコニア、アルミナ等のセラミック製又は鋼製の分散媒体が挙げられ、これらの中でも、耐摩耗性に優れたジルコニア製の分散媒体が特に好ましい。

【0042】また、粉碎媒体の直径は、0.1～5.0mmの範囲が好ましく、0.1～1.0mmの範囲がよ

り好ましく、0.2～0.5mmの範囲が特に好ましい。粉碎媒体の直径が0.1mmよりも小さい場合、粉碎媒介物の分離が困難であったり、分散が過剰となり得られる分散物中の顔料が再凝集する傾向にあるので好ましくない。また、粉碎媒体の直径が5.0mmよりも大きい場合、分散物中の粗顔料又は粉碎粗顔料の分散粒子径が大きくなり、得られる分散物に、原料である粗顔料又は粉碎粗顔料が残留する傾向にあるので好ましくない。

【0043】ビーズミルでの分散条件としては、常温～100℃の範囲で、24時間以下で分散処理を行なうことが好ましい。処理温度が100℃を越える場合、分散物中の水の沸点以上となるので、危険を伴い、分散処理時間が24時間よりも長くなると分散物中の粗顔料が再凝集を起こし易くなる傾向にあるので、生産性の点からも好ましくない。

【0044】また、攪拌機外周速度は、分散機の大さきや形状、或いは分散媒体の種類や大きさによって分散度が異なることから特に限定されないが、粗顔料を塗料やインキ等の最終性能が発揮できる分散度に分散できる適度な速度であれば十分である。

【0045】この分散物を得るために、分散を補助する目的に、顔料組成物の耐水性を低下させない範囲で、顔料分散剤や湿潤剤を使用することもできる。

【0046】また、この分散を行う際、あるいは、分散後であって顔料に樹脂を析出させる酸析する前に、顔料以外の物質、例えば、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、被覆剤バインダーの硬化触媒、防錆剤、香料、薬剤などを添加することもできる。

【0047】本発明の第3工程は、第2工程で得た分散物に酸を加えて、顔料に樹脂を析出（酸析）させる。この工程は、水性媒体中に微分散された顔料に樹脂を強く固着化する目的で行われる。

【0048】酸析は、塩基性化合物によって中和されたカルボキシル基含有アクリル樹脂のカルボキシル基を、酸を加えてpHを中性又は酸性とすることによって、樹脂を疎水性化し、顔料表面に樹脂を固着化するものである。

【0049】第3工程で使用する酸としては、例えば、塩酸、硫酸、燐酸、硝酸の如き無機酸類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸の如き有機酸類などが挙げられるが、排水中の有機物が少なく、かつ、酸析効果も大きい塩酸あるいは硫酸が好ましい。酸析時のpHは7以下が好ましく、2～6の範囲が特に好ましい。しかしながら、顔料によっては酸によって分解されるものもあり、このような顔料の場合には、pH4～7の範囲で酸析することが好ましい。

【0050】酸析後、必要に応じて濾過及び水洗を行って、析出物の含水ケーキを得る。濾過方法としては、吸引濾過、加圧濾過、遠心分離など公知の方法が採用でき

る。

【0051】第3工程で得た析出物にアルカリを加えて再中和する第4工程では、析出物の含水ケーキを、乾燥させることなく、含水した状態のままで、塩基性化合物でもってカルボキシル基を再中和する。このように処理することによって、顔料粒子が凝集することなく、微細な状態を保持したままで、水性媒体中に再分散させることができる。

【0052】本発明の製造方法の第3工程で使用する塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムの如き無機塩基；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ジエチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-エチル-2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-(アミノエチル)エタノールアミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、アンモニア、トリエチルアミン、ピペリジン、モルフォリン等の如き有機アミンなどが挙げられる。

【0053】この塩基性化合物の添加量は、析出物中のカルボキシル基含有アクリル樹脂が再分散するだけの量があれば良く、カルボキシル基含有アクリル樹脂の酸に対して、中和率200%以下、好ましくは30～120%の範囲である。

【0054】再分散させる際には、分散機を用いても良い。その際に使用する分散機としては、公知一般の分散機が使用でき、マグネチックスターラーやディスパー等の簡単な分散機で十分である。

【0055】このように、本発明の製造方法によって得られる顔料組成物は、微小粒子の顔料の周囲をカルボキシル基含有アクリル樹脂で被覆された状態にあるので、何ら、乳化剤などのような補助材料を使用せずとも、極めて簡便に、かつ、安価な粗顔料や粉碎粗顔料を用いて微小カプセルを調製することができる。

【0056】本発明の製造方法で得られる顔料組成物を用いた水性着色液としては、例えば、自動車、塗装鋼板、建材、缶等の水性塗料、繊維を染色する捺染剤、グラビアインキ、フレキソインキ等の水性インキ、水性ボールペン、万年筆、水性サインペン、水性マーカー等の筆記具、バブルジェット方式、サーマルジェット方式、ピエゾ方式等のオンデマンドタイプのインクジェットプリンター用の水性記録液、液晶テレビ、ラップトップ型のパソコン等に使用されるカラーフィルタ用の分散液等が挙げられるが、これらの用途に限定されるものではない。

【0057】水性着色液は、本発明の製造方法によって得られる顔料組成物、塗膜形成性樹脂、その硬化剤、各種助剤、有機溶剤、水、塩基性物質、各種顔料等がその

用途に応じて便宜選択混合して、調製される。

【0058】水性着色液中の本発明の製造方法によって得られる顔料組成物の含有割合は、顔料換算で50重量%以下が好ましく、0.1~40重量%の範囲が特に好ましい。水性着色液中の当該顔料組成物の割合が50重量%を越えると、水性着色液中の粘度が高くなり、被塗物を着色することができなくなる傾向にあるので好ましくない。

【0059】水性着色液に混合される上記顔料組成物中の顔料は、その平均一次粒子径が0.5 $\mu$ m以下にあるものが好ましく、0.2~0.005 $\mu$ mの範囲にあるものが特に好ましい。

【0060】塗膜形成性樹脂としては、例えば、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、アラビアゴム、フィッシュグリュウなどの天然タンパク質やアルギン酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、芳香族アミド、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、アクリル、ポリエステル、アルキド、ウレタン、アミド樹脂、メラミン樹脂、エーテル樹脂、フッ素樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等の合成高分子、感光性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂等、公知の一般的なものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、これらは水性着色液の用途によって、選択され使用される。

【0061】これらの塗膜形成性樹脂の水性着色液中の割合は、0~50重量%の範囲が好ましい。用途によって、顔料組成物中のカルボキシル基含有アクリル樹脂が塗膜にするための樹脂として作用したり、塗膜化用の樹脂を必要としない用途（例えば記録液等）があり、水性着色液中に必ずしも塗膜形成性樹脂を必要とはしない。

【0062】硬化剤としては、例えば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ樹脂、トリメチロールフェノール、その縮合物等のフェノール樹脂、テトラメチレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、それらの変性イソシアネートやブロックダイイソシアネート等のポリイソシアネート、脂肪族アミン、芳香族アミン、N-メチルピペラジン、トリエタノールアミン、モルホリン、ジアルキルアミノエタノール、ベンジルジメチルアミン等のアミン類、ポリカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート等の酸無水物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノール系エ

ポキシ樹脂、グリシジルメタクリレート共重合体、カルボン酸のグリシジルエステル樹脂、脂環式エポキシ等のエポキシ化合物、ポリエーテルポリオール、ポリブタジエングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、トリスヒドロキシエチルイソシアネート(THPIC)等のアルコール類、ペルオキシドによるラジカル硬化あるいはUV硬化や電子線硬化に用いる不飽和基含有化合物としてのポリビニル化合物、ポリアリル化合物、グリコールやポリオールとアクリル酸又はメタクリル酸の反応物等のビニル化合物等が挙げられる。

【0063】硬化剤は、用途や適性により適宜選択され使用されるが、使用されないこともある。硬化剤の使用割合は、塗膜形成性樹脂100重量%に対して、0~50重量%の範囲が好ましく、0~40重量%の範囲が特に好ましい。

【0064】有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレンエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤の中でも、多価アルコール類とエーテル類が好ましい。

【0065】有機溶剤の水性着色液中の含有割合は、50重量%以下が好ましく、0~30重量%の範囲が特に好ましい。特に、水性着色液の性能が劣ることがなければ、環境問題から全く含まないものが好ましいのは言うまでもない。

【0066】必要に応じて使用される助剤としては、分散湿潤剤、皮張り防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防かび剤、pH調製剤、粘度調製剤、キレート剤、界面活性剤等の各種助材や安定剤が挙げられるが、これらに限定されない。

【0067】塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機化合物；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-エチ



ルー 2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2- (アミノエチル) エタノールアミン、トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン、アンモニア、ピペリジン、モルフォリン等の有機アミン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】これらの水性着色液に本発明の製造方法で得た顔料組成物を分散させる分散機としては、ディスペーのような簡単な公知の分散機で十分であるが、これらに限定されるものではない。

【0069】水性着色液を製造する方法としては、上記顔料組成物、塗膜形成性樹脂、その硬化剤、各種助剤、有機溶剤、水、各種顔料顔料組成物を添加攪拌混合するだけで製造できるが、高粘度の樹脂や有機溶剤を添加する場合は、顔料組成物を攪拌し、その中に、上記樹脂や硬化剤、有機溶剤、各種助剤を順次添加する方法がより好ましい。

【0070】従来の方法により、水性着色液を製造する場合、有機顔料の分散を必要とし、かなりの手間や労力、エネルギーを要し、最終製品である塗料、インキ、記録液、分散液等の製造コスト高となっていたが、本発明の製造方法によって得られる顔料組成物を使用することによれば、単に混合するのみで製造できるので、分散工程を省力化でき、製造コストを低下させることができる。

【0071】また、本発明の製造方法によって得られる顔料組成物を含有する水性着色液は、耐水性、耐候性、分散安定性、貯蔵安定性、透明性や鮮明性等の諸適性に優れた塗膜を提供できる。

#### 【0072】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。以下において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、『重量部』及び『重量%』を夫々表わす。

【0073】《カルボキシル基含有アクリル樹脂の合成》

<合成例 1> n-ブチルメタクリレート 175 部、n-ブチルアクリレート 10.7 部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート 37.5 部、メタクリル酸 26.8 部及び「パーブチル O」(日本油脂(株)製の tert-ブチルパーオキシオクトエート) 20.0 部から成る混合液を調製した。

【0074】次に、メチルエチルケトン 250 部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を 2 時間に亘って滴下し、更に同温度で 15 時間反応させて、固形分の酸価が 70、数平均分子量 5683 のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は 49.7% であった。以下、これを樹脂溶液 (A-1) と略記する。

【0075】<合成例 2> n-ブチルメタクリレート 175 部、n-ブチルアクリレート 10.7 部、β-ヒド

ロキシエチルメタクリレート 37.5 部、メタクリル酸 26.8 部及び「パーブチル O」5.0 部から成る混合液を調製した。

【0076】次に、メチルエチルケトン 250 部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を 2 時間に亘って滴下し、更に同温度で 15 時間反応させて、固形分の酸価が 70、数平均分子量 17004 のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は 50.4% であった。以下、これを樹脂溶液 (A-2) と略記する。

【0077】<合成例 3> n-ブチルメタクリレート 153.8 部、n-ブチルアクリレート 20.4 部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート 37.5 部、メタクリル酸 38.3 部及び「パーブチル O」5.0 部から成る混合液を調製した。

【0078】次に、メチルエチルケトン 250 部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を 2 時間に亘って滴下し、更に同温度で 15 時間反応させて、固形分の酸価が 98、数平均分子量 12500 のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は 51% であった。以下、これを樹脂溶液 (A-3) と略記する。

【0079】<合成例 4> n-ブチルメタクリレート 83.8 部、n-ブチルアクリレート 89.4 部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート 37.5 部、メタクリル酸 26.7 部、グリシジルメタクリレート 12.5 部及び「パーブチル O」20.0 部から成る混合液を調製した。

【0080】次に、メチルエチルケトン 250 部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を 2 時間に亘って滴下し、更に同温度で 15 時間反応させて、固形分の酸価が 68.9、数平均分子量 10420 のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は 51% であった。以下、これを樹脂溶液 (A-4) と略記する。

#### 【0081】《粗顔料の製造》

<製造例 1> (銅フタロシアニンブルーの粗顔料の製造)

無水フタル酸 1218 部、尿素 1540 部、無水塩化第一銅 200 部、モリブデン酸アンモニウム 5 部及び溶媒として炭素原子数 5~8 個のアルキル基を有するアルキルベンゼンの混合物 4000 部を反応器に仕込み、攪拌しながら加熱して 200℃まで昇温させた後、同温度で 2.5 時間反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を留去し、残った反応生成物を 2% 塩酸 8000 部中に加え、70℃で 1 時間攪拌した後、吸引濾過した。このようにして得たケーキを 80℃の温水で充分洗浄した後、乾燥させて粗製銅フタロシアニンを得た。この粗顔料を電子顕微鏡で撮影して得た粒子の大きさは、数十ミクロンの大きさであり、とても顔料として使用できる状態で



はなかった。

【0082】＜製造例2＞（ジメチルキナクリドン粗顔料の製造）

2, 5-ジ（p-トルイジノ）テレフタル酸100部と、リン酸濃度119.5%のポリリン酸300部とを、125℃の温度で3時間攪拌することにより、2, 5-ジ（p-トルイジノ）テレフタル酸を縮合環化させた。その縮合液を、3000部の水中へ添加し、ジメチルキナクリドンを晶析させた。晶析後、濾過し、ろ液が中性になるまで水洗し、不揮発分32.0%のジメチルキナクリドン粗顔料のウェットケーキを得た。この粗顔料を電子顕微鏡で撮影して得た粒子の形や大きさは、無定型で非常に強い凝集により大きさを確認できず、とても顔料として使用できる状態ではなかった。

【0083】＜製造例3＞（ペリレン粗顔料の製造）

ペリレンテトラカルボン酸無水物（アルドリッチ社製）100部、40%メチルアミン水溶液（国産化学社製：試薬特級）79.1部及び水1000部を反応容器に仕込み、5℃で溶解させた。全てが溶解した後、90℃に昇温し、同温度で8時間メチル化反応を行なった。反応終了後、室温に冷却した後、濾過し、残渣を水洗して反応物を得た。

【0084】さらに、この反応物を1%水酸化カリウム水溶液2000部中に2時間分散させ、分散液を濾過し、残渣を水で洗浄し、未反応物を除去し、ペリレン粗顔料のウェットケーキ（不揮発分20.7%）490部を得た。この粗顔料を電子顕微鏡で撮影して得た粒子は、凝集が強く、とても顔料として使用できる状態ではなかった。

【0085】＜製造例4＞（δ型スレンブルー粗顔料の製造）

α型インダンスレンブルー粗顔料（DM Light Blue KTクルード：三井東圧化学社製）1000部を78%硫酸水溶液20000部中で、常温下、4時間攪拌し結晶転換させた。そのインダンスレンブルーのスラリーを、濾過し、残渣を水洗し、不揮発分38%のδ型インダンスレンブルー粗顔料のウェットケーキを得た。この粗顔料を電子顕微鏡で撮影して得た粒子の大きさは、数十ミクロンの大きさであり、とても顔料として使用できる状態ではなかった。

【0086】＜製造例5＞（ベンツイミダゾロン粗顔料の製造）

2-アミノベンゾトリフロライド9部、水100部及び35%塩酸23.1部を反応容器に加え、冷却して0～5℃に保持し、攪拌しながら、亜硝酸ソーダ4.2部を加えてジアゾ化反応を行った。そのまま2時間攪拌を続けた後、活性炭4部加え、濾過をした。そのろ液に10%スルファミン酸6部を加え、過剰の亜硝酸ソーダを分解し、ジアゾ液を調製した。

【0087】次に、水120部、カップラーである5-

アセトアセチルアミノベンツイミダゾロン13.4部及び20%水酸化ナトリウム25部を反応容器に加え、常温で溶解し、この溶液に140部の氷を加えて、溶液の温度を5℃とした後、20%酢酸37.8部を加えて反応生成物であるアセトアセチルアミノベンツイミダゾロンを析出させた。析出後、反応混合物に20%水酸化ナトリウムを加えて反応混合物のpHを4.5～6に調整して、カップラー成分を作製した。

【0088】このカップラー成分に、ジアゾ液を約2時間かけて滴下し、pH4～6.5、30℃でカップリング反応を行った。カップリング反応終了後、85℃に昇温し2時間加熱処理を行った後、反応生成物を濾取し、残渣を水洗し、乾燥させて、粗顔料を得た。この粗顔料を電子顕微鏡で撮影して得た粒子は、粒子の大きさが数nm～300nmの大きさで不揃いでありあり、とても顔料として使用できる状態ではなかった。

【0089】《顔料の製造例》

＜製造例6＞（銅フタロシアニン顔料の製造）

製造例1で得た銅フタロシアニン粗顔料300部、食塩2100部及びエチレングリコール450部をニーダーで5時間湿式磨砕した後、磨砕物を水中に分散させて洗浄し、濾過して得た残渣を水洗した。水洗した残渣を乾燥させた後、粉砕して銅フタロシアニン顔料を得た。この顔料を製造するためには、多くの労力及びエネルギーを要した。

【0090】＜製造例7＞（ジメチルキナクリドン顔料の製造）

製造例2で得たジメチルキナクリドンのウェットケーキ31.3部、イソブタノール30部及び水48.7部をオートクレーブに仕込み、130℃で5時間加熱して、顔料化を行った。常温に冷却した後、内容物を濾過して得た残渣を水洗し、乾燥させてジメチルキナクリドン顔料を得た。この顔料を製造するためには、高温下に顔料化したため、非常に多くのエネルギーを要した。

【0091】＜製造例8＞（ペリレン顔料の製造）

製造例3で得たペリレン粗顔料300部、食塩2100部及びエチレングリコール450部をシンプソンミックスマラーで5時間湿式磨砕した後、磨砕物を水中に分散させて洗浄し、濾過して得た残渣を水洗した。水洗した残渣を乾燥させた後、粉砕してペリレン顔料を得た。この顔料を製造するためには、多くの労力及びエネルギーを要した。

【0092】＜製造例9＞（ジオキサジンバイオレット顔料の製造）

カルバゾールジオキサジンバイオレット粗顔料（住友化学工業株式会社製「スミトンファストバイオレットRL-4Rベース」）を、縦方向の軸線を有する円筒形の粉砕容器と、この軸線に沿って配置された回転軸及びこの回転軸に固定され、それぞれが粉砕容器の側壁に向かって外向きに対称に延びた一對の腕を2個以上有する攪拌

機とからなり、粉碎媒体として鋼球が充填された特開昭58-29861号公報に記載のアトライターミル装置を用いて乾式粉碎して得た粉碎粗顔料10部、インブタノール30部及び水48.7部をオートクレーブに仕込み、130℃で5時間加熱して、顔料化を行った。常温に冷却した後、内容物を濾過して得た残渣を水洗し、乾燥させてジオキサジンバイオレット顔料を得た。この顔料を製造するには、多くの労力及びエネルギーを要した。

【0093】<製造例10> (ベンツイミダゾロン顔料の製造) 10

製造例5で得たベンツイミダゾロン粗顔料100部及び水2000部を反応容器に仕込み、98℃で5時間、顔料化を行った。常温に冷却した後、内容物を濾過して得た残渣を水洗し、乾燥させてベンツイミダゾロン顔料を得た。この顔料を製造するには、多くのエネルギーを要した。

【0094】《顔料組成物の製造例》

<実施例1> (粉碎粗顔料を用いたジオキサジンバイオレット顔料組成物の製造) 20

①第1工程 (混合加熱処理)

カルバゾールジオキサジンバイオレット粗顔料 (スミトンファストバイオレットRL-4Rベース:住友化学工業社製) を、縦方向の軸線を有する円筒形の粉碎容器と、この軸線に沿って配置された回転軸、及びこの回転軸に固定され、それぞれが粉碎容器の側壁に向かって外向きに対称に延びた一對の腕を2個以上有する攪拌機とからなり、粉碎媒体として鋼球が充填された特開昭58-29861号公報に記載のアトライターミル装置を用いて乾式粉碎して得た粉碎粗顔料800部、合成例1で得た樹脂(A-1)800部、ジメチルエタノールアミン44.4部及びイオン交換水2355.6部を反応容器に入れ、攪拌しながら、75℃で5時間保温した後、反応容器を20℃まで冷却して混合物を得た。 30

【0095】②第2工程 (分散)

第1工程で得た混合物を、攪拌式ビーズミル装置 (シマルエンタープライゼス社製の「ダイノミル」) を用いて、攪拌機外周速度が14.0m/秒、直径0.25mのジルコニアビーズ (昭和シェル石油社製の「ミクロハイカZ250」) 充填量が3.5kg、懸濁物分散温度が31℃の条件で、3時間分散させて、ジオキサジンバイオレット顔料分散物を得た。 40

【0096】③第3工程 (酸析)

第2工程で得た顔料分散物にイオン交換水3800gを加え、攪拌しながら、内容物のpHが4.9となるまで1N塩酸を加えて、顔料表面に樹脂を沈着させて懸濁液を得た。この懸濁液を濾過してウェットケーキ状の懸濁物を濾別した後、洗浄液のpHが中性付近になるまでウェットケーキ状の懸濁物をイオン交換水で洗浄して、不揮発分18.7%のウェットケーキ状の懸濁物を得た。 50

【0097】④第4工程 (再中和)

第3工程で得た析出物300部を容器に取り、ジメチルエタノールアミン2.1部を加え、ディスパーを用いて5000rpmで30分間分散させて、水性の顔料組成物を得た。得られた顔料組成物の不揮発分は20.2%で、pH9.1、体積平均径159nmであった。

【0098】この顔料組成物は、粗顔料から直接、微細な水性分散体を製造することができ、粗顔料から顔料にするための製造工程を短縮することができ、エネルギーや労力、コストを下げることもできた。さらに、第1工程で加熱処理をすることにより、後述する実施例2の顔料組成物より分散時間が短く、微細な分散体を得られた。

【0099】<実施例2> (粉碎粗顔料を用いたジオキサジンバイオレット顔料組成物の製造)

①第1工程 (混合)

実施例1で用いた粉碎ジオキサジンバイオレット粗顔料800部、合成例1で得た樹脂(A-1)800部、ジメチルエタノールアミン44.4部及びイオン交換水2355.6部を容器に入れ、攪拌混合して混合物を得た。

【0100】②第2工程 (分散)

第1工程で得た混合物を、実施例1で用いた攪拌式ビーズミル装置を用いて、実施例1と同じ条件で、4.5時間分散させて、ジオキサジンバイオレット顔料分散物を得た。

【0101】③第3工程 (酸析)

第2工程で得た顔料分散物にイオン交換水3800gを加え、攪拌しながら、内容物のpHが4.8となるまで1N塩酸を加えて、顔料表面に樹脂を沈着させて懸濁液を得た。この懸濁液を濾過してウェットケーキ状の懸濁物を濾別した後、洗浄液のpHが中性付近になるまでウェットケーキ状の懸濁物をイオン交換水で洗浄して、不揮発分23.8%のウェットケーキ状の懸濁物を得た。

【0102】④第4工程 (再中和)

第3工程で得た析出物300部を容器に取り、ジメチルエタノールアミン2.6部を加え、ディスパーを用いて5000rpmで30分間分散させて、水性の顔料組成物を得た。得られた顔料組成物の不揮発分は23.6%で、pH9.0、体積平均径220nmであった。

【0103】この顔料組成物は、粗顔料から直接、微細な水性分散体を製造することができ、粗顔料から顔料にするための製造工程を短縮することができ、エネルギーや労力、コストを下げることもできた。

【0104】<実施例3> (粉碎粗顔料を用いた銅フタロシアニン顔料組成物の製造)

①第1工程 (混合加熱処理)

製造例1で得た銅フタロシアニン粗顔料を、縦方向の軸線を有する円筒形の粉碎容器と、この軸線に沿って配置された回転軸、及びこの回転軸に固定され、それぞれが

粉碎容器の側壁に向かって外向きに対称に延びた一對の腕を 2 個以上有する攪拌機とからなり、粉碎媒体として鋼球が充填された特開昭 58-29861 号公報に記載のアトライターミル装置を用いて乾式粉碎して得た粉碎粗顔料 800 部、合成例 3 で得た樹脂 (A-3) 800 部、ジメチルエタノールアミン 63.4 部及びイオン交換水 2336.6 部を反応容器に入れ、攪拌しながら、75℃で 5 時間保温した後、反応容器を 20℃まで冷却して混合物を得た。

#### 【0105】②第 2 工程 (分散)

第 1 工程で得た混合物を、攪拌式ビーズミル装置 (ドライスヴェルケ社製の「ドライスミル」) を用いて、攪拌機外周速度 11m/秒、直径 0.20mm のジルコニアビーズ (昭和シェル石油社製の「マイクロハイカ Z200」) 充填量 3.5kg、懸濁物分散温度 31℃の条件で、2 時間分散させて、銅フタロシアニンブルー顔料分散物を得た。

#### 【0106】③第 3 工程 (酸析)

第 2 工程で得た顔料分散物にイオン交換水 3800g を加え、攪拌しながら、内容物の pH が 5.0 となるまで 1N 塩酸を加えて、顔料表面に樹脂を沈着させて懸濁液を得た。この懸濁液を濾過してウェットケーキ状の懸濁物を濾別した後、洗浄液の pH が中性付近になるまでウェットケーキ状の懸濁物をイオン交換水で洗浄して、不揮発分 21.5% のウェットケーキ状の懸濁物を得た。

#### 【0107】④第 4 工程 (再中和)

第 3 工程で得た析出物 300 部を容器に取り、ジメチルエタノールアミン 2.4 部を加え、ディスパーを用いて 5000rpm で 30 分間分散させて、水性の顔料組成物を得た。得られた顔料組成物の不揮発分は 21.2% で、pH 9.0、体積平均径 95nm であった。

【0108】この顔料組成物は、粗顔料から直接、微細な水性分散体を製造することができ、粗顔料から顔料にするための製造工程を短縮することができ、エネルギーや労力、コストを下げることができた。さらに、第 1 工程で加熱処理をすることにより、後述する実施例 4 の顔料組成物より分散時間が短く、微細な分散体を得られた。

【0109】<実施例 4> (粗顔料を用いた銅フタロシアニン顔料組成物の製造)

#### ①第 1 工程 (混合)

製造例 1 で得た銅フタロシアニン粗顔料 800 部、合成例 3 で得た樹脂 (A-3) 800 部、ジメチルエタノールアミン 63.4 部及びイオン交換水 2336.6 部を反応容器に入れ、攪拌混合し、混合物を得た。

#### 【0110】②第 2 工程 (分散)

第 1 工程で得た混合物を、実施例 3 で用いた攪拌式ビーズミル装置を用いて、実施例 3 と同じ条件で、3 時間分散させて、銅フタロシアニンブルー顔料分散物を得た。

#### 【0111】③第 3 工程 (酸析)

第 2 工程で得た顔料分散物にイオン交換水 3800g を加え、攪拌しながら、内容物の pH が 5.0 となるまで 1N 塩酸を加えて、顔料表面に樹脂を沈着させて懸濁液を得た。この懸濁液を濾過してウェットケーキ状の懸濁物を濾別した後、洗浄液の pH が中性付近になるまでウェットケーキ状の懸濁物をイオン交換水で洗浄して、不揮発分 22.5% のウェットケーキ状の懸濁物を得た。

#### 【0112】④第 4 工程 (再中和)

第 3 工程で得た析出物 300 部を容器に取り、ジメチルエタノールアミン 2.5 部を加え、ディスパーを用いて 5000rpm で 30 分間分散させて、水性の顔料組成物を得た。得られた顔料組成物の不揮発分は 22.8% で、pH 9.1、体積平均径 190nm であった。

【0113】この顔料組成物は、粗顔料から直接、微細な水性分散体を製造することができ、粗顔料から顔料にするための製造工程を短縮することができ、エネルギーや労力、コストを下げることができた。

【0114】<実施例 5> (粗顔料を用いたゲル化処理ペリレン顔料組成物の製造)

#### ①第 1 工程 (混合)

製造例 3 で得たペリレン粗顔料のウェットケーキ 3865 部、合成例 4 で得たカルボキシル基含有アクリル樹脂 (A-4) 800 部及びジメチルエタノールアミン 44.4 部を容器に入れ、攪拌混合し、混合物を得た。

#### 【0115】②第 2 工程 (分散)

第 1 工程で得た混合物を、攪拌式ビーズミル装置 (ドライスヴェルケ社製の「ドライスミル」) を用いて、攪拌機外周速度 10.3m/秒、直径 0.25mm のジルコニアビーズ (昭和シェル石油社製の「マイクロハイカ Z250」) 充填量 3.5kg、懸濁物分散温度 32℃の条件で、2 時間分散させて、ペリレン顔料分散物を得た。

#### 【0116】③第 3 工程 (酸析)

第 2 工程で得た顔料分散物にイオン交換水 2300 部を加え、攪拌しながら、内容物の pH が 4.9 となるまで 1N 塩酸を加えて、顔料表面に樹脂を沈着させて懸濁液を得た。この懸濁液を濾過してウェットケーキ状の懸濁物を濾別した後、洗浄液の pH が中性付近になるまでウェットケーキ状の懸濁物をイオン交換水で洗浄して、不揮発分 23.3% のウェットケーキ状の懸濁物を得た。

#### 【0117】④第 4 工程 (再中和)

第 3 工程で得た析出物 300 部を容器に取り、ジメチルエタノールアミン 2.6 部を加え、ディスパーを用いて 5000rpm で 30 分間分散させて、さらに、90℃で 3 時間加熱処理を行ない、吸着した樹脂のゲル化処理を行なって、水性の顔料組成物を得た。得られた顔料組成物の不揮発分は 22.7% で、pH 9.2、体積平均径 134nm であった。

【0118】この顔料組成物は、粗顔料から直接微細な水性分散体を製造することができ、粗顔料から顔料にするための製造工程を短縮し、エネルギーや労力、コスト

を下げる事ができた。

【0119】＜実施例6＞（粗顔料を用いたゲル化処理ペリレン顔料組成物）

①第1工程（混合）

実施例5と同様にしてペリレン粗顔料の混合物を得た。

【0120】②第2工程（分散）

第1工程で得た混合物を、ダイノミル装置（シンマルエンタープライゼス社製の「ダイノミル」）を用いて、攪拌機外周速度14.0m/秒、直径0.3mmのジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製の「マイクロハイカZ250」）充填量1.75kg、懸濁物分散温度28℃の条件で、3時間分散させて、ペリレン顔料分散物を得た。

【0121】③第3工程（酸析）

第2工程で得た顔料分散物にイオン交換水2300部を加え、攪拌しながら、内容物のpHが4.9となるまで1N塩酸を加えて、顔料表面に樹脂を沈着させて懸濁液を得た。この懸濁液を濾過してウェットケーキ状の懸濁物を濾別した後、洗浄液のpHが中性付近になるまでウェットケーキ状の懸濁物をイオン交換水で洗浄して、不揮発分23.8%のウェットケーキ状の懸濁物を得た。

【0122】④第4工程（再中和）

この顔料組成物は、粗顔料から直接微細な水性分散体を製造することができ、粗顔料から顔料にするための製造工程を短縮し、エネルギーや労力、コストを下げる事ができた。

【0123】＜比較例3＞（ゲル化処理をしないペリレン顔料組成物）

①第1工程～③第3工程

実施例5において、製造例3で得たペリレン粗顔料、合成例4で得たカルボキシル基含有アクリル樹脂（A-1）及びジメチルエタノールアミンに代えて、製造例8で得たペリレン顔料800部、合成例1で得たカルボキシル基含有アクリル樹脂（A-1）800部、イオン交換水3100部を用いた以外は、実施例5と同様に、第1工程から第3工程を得て、不揮発分26.2%のウェットケーキ状の懸濁物を得た。

【0124】④第4工程（再中和）

第3工程で得た析出物300部を容器に取り、ジメチルエタノールアミン2.9部を加え、ディスパーを用いて5000rpmで30分間分散させて、水性の顔料組成物を得た。得られた顔料組成物の不揮発分は26.4%で、pH8.9、体積平均径145nmであった。

【0125】この顔料組成物は、顔料を使用したために顔料化工程の短縮が不可能で、エネルギー、労力及びコストを下げることはできなかった。

【0126】＜実施例7＞（粗顔料を用いたδ型インダンスロン顔料組成物の製造）

①第1工程（混合）

製造例4で得たδ型インダンスロンブルー粗顔料のウエ

ットケーキ2105部、合成例2で得たカルボキシル基含有アクリル樹脂（A-2）800部、ジメチルエタノールアミン44.4部及び水1055.6部を容器に入れ、攪拌混合し、混合物を得た。

【0127】②第2工程（分散）

第1工程で得た混合物を、攪拌式ビーズミル装置（ドライスヴェルケ社製の「ドライスヴェルケPM-DCP-S.F.12」）を用いて、攪拌機外周速度10.3m/秒、直径0.25mmのジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製の「マイクロハイカZ250」）充填量3.5kg、懸濁物分散温度35℃の条件で、3時間分散させて、δ型インダンスロンブルー顔料分散物を得た。

【0128】③第3工程（酸析）

第2工程で得た顔料分散物にイオン交換水3800部を加え、攪拌しながら、内容物のpHが5.5となるまで1N塩酸を加えて、顔料表面に樹脂を沈着させて懸濁液を得た。この懸濁液を濾過してウェットケーキ状の懸濁物を濾別した後、洗浄液のpHが中性付近になるまでウェットケーキ状の懸濁物をイオン交換水で洗浄して、不揮発分21.3%のウェットケーキ状の懸濁物を得た。

【0129】④第4工程（再中和）

第3工程で得た析出物300部を容器に取り、ジメチルエタノールアミン2.4部を加え、ディスパーを用いて5000rpmで30分間分散させて、水性の顔料組成物を得た。得られた顔料組成物の不揮発分は23.2%で、pH9.2、体積平均径92nmであった。

【0130】この顔料組成物は、粗顔料から直接微細な水性分散体を製造することができ、粗顔料から顔料にするための製造工程を短縮し、エネルギーや労力、コストを下げる事ができた。

【0131】＜実施例8＞（粗顔料を用いたジメチルキナクリドン顔料組成物の製造）

①第1工程（混合）

製造例2で得たジメチルキナクリドン粗顔料のウェットケーキ250部、合成例1で得たカルボキシル基含有アクリル樹脂（A-1）80部、ジメチルエタノールアミン4.4部及び水65.6部を容器に入れ、攪拌混合し、混合物を得た。

【0132】②第2工程（分散）

第2工程で得た混合物を、攪拌式ビーズミル装置（カンベ家庭塗料社製の「サンドミル」）を用いて、攪拌機外周速度7.9m/秒、直径0.5mmのジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製の「マイクロハイカZ500」）充填量1.5kg、懸濁物分散温度32℃の条件で、5時間分散させて、ジメチルキナクリドン顔料分散物を得た。

【0133】③第3工程（酸析）

第2工程で得た顔料分散物にイオン交換水380部を加え、攪拌しながら、内容物のpHが4.8となるまで1N塩酸を加えて、顔料表面に樹脂を沈着させて懸濁液を

得た。この懸濁液を濾過してウェットケーキ状の懸濁物を濾別した後、洗浄液のpHが中性付近になるまでウェットケーキ状の懸濁物をイオン交換水で洗浄して、不揮発分17.8%のウェットケーキ状の懸濁物を得た。

#### 【0134】④第4工程（再中和）

第3工程で得た析出物300部を容器に取り、ジメチルエタノールアミン2.0部を加え、ディスパーを用いて5000rpmで30分間分散させて、水性の顔料組成物を得た。得られた顔料組成物の不揮発分は18.9%で、pH9.1、体積平均径162nmであった。

【0135】この顔料組成物は、粗顔料から直接微細な水性分散体を製造することができ、粗顔料から顔料にするための製造工程を短縮し、エネルギーや労力、コストを下げることができた。

【0136】＜実施例9＞（粗顔料を用いたベンツイミダゾロン顔料組成物の製造）

#### ①第1工程（混合）

製造例5で得たベンツイミダゾロン粗顔料のウェットケーキ3265部、合成例1で得たカルボキシル基含有アクリル樹脂（A-1）800部及びジメチルエタノールアミン44.4部を容器に入れ、攪拌混合し、混合物を得た。

#### 【0137】②第2工程（分散）

第1工程で得た混合物を、攪拌式ビーズミル装置（ドライスヴェルケ社製の「ドライスヴェルケPM-DCP-S.F.12」）を用いて、攪拌機外周速度11m/秒、直径0.25mmのジルコニアビーズ（昭和セル\*

\*石油社製の「ミクロハイカZ250」）充填量3.5kg、懸濁物分散温度31℃の条件で、2時間分散させて、ベンツイミダゾロン顔料分散物を得た。

#### 【0138】③第3工程（酸析）

第2工程で得た顔料分散物にイオン交換水3600部を加え、攪拌しながら、内容物のpHが4.2となるまで1N塩酸を加えて、顔料表面に樹脂を沈着させて懸濁液を得た。この懸濁液を濾過してウェットケーキ状の懸濁物を濾別した後、洗浄液のpHが中性付近になるまでウェットケーキ状の懸濁物をイオン交換水で洗浄して、不揮発分24.6%のウェットケーキ状の懸濁物を得た。

#### 【0139】④第4工程（再中和）

第3工程で得た析出物300部を容器に取り、ジメチルエタノールアミン2.7部を加え、ディスパーを用いて5000rpmで30分間分散させて、水性の顔料組成物を得た。得られた顔料組成物の不揮発分は23.1%で、pH8.9、体積平均径95nmであった。

【0140】この顔料組成物は、粗顔料から直接微細な水性分散体を製造することができ、粗顔料から顔料にするための製造工程を短縮し、エネルギーや労力、コストを下げることができた。

【0141】上記実施例及び比較例における製造方法ならびに得られた顔料粗製品の不揮発分、pH及び体積平均径を下記表1にまとめて示した。

#### 【0142】

【表1】

|      | 原 料       |                     |     | 加熱処理   | 第 2 工 程 の 分 散 条 件 |        |      |     |     | ゲル化 | 顔 料 組 成 物 |       |     |
|------|-----------|---------------------|-----|--------|-------------------|--------|------|-----|-----|-----|-----------|-------|-----|
|      | 使 用 顔 料   | 乾式粉碎                | 樹 脂 |        | 分 散 機             | ビーズ粒径  | 周速   | 温度  | 時間  |     | 不揮発分      | 体積平均径 | pH  |
| 実施例1 | ジオキサジン粗顔料 | ○                   | A-1 | 75℃5時間 | ダイノミル             | 0.25mm | 14.0 | 31℃ | 3   | なし  | 20.2%     | 159nm | 9.1 |
| 実施例2 | ジオキサジン粗顔料 | ○                   | A-1 | なし     | ダイノミル             | 0.25mm | 14.0 | 33℃ | 4.5 | なし  | 23.6%     | 220nm | 9.0 |
| 比較例1 | ジオキサジン顔料  | 顔 料 組 成 物 の 製 造 な し |     |        |                   |        |      |     |     |     |           |       |     |
| 実施例3 | 製造例1の粗顔料  | ○                   | A-3 | 75℃5時間 | ドライスミル            | 0.25mm | 11.0 | 31℃ | 2   | なし  | 21.8%     | 95nm  | 9.0 |
| 実施例4 | 製造例1の粗顔料  | ○                   | A-3 | なし     | ドライスミル            | 0.25mm | 11.0 | 31℃ | 3   | なし  | 22.8%     | 190nm | 9.1 |
| 比較例2 | 製造例6の顔料   | 顔 料 組 成 物 の 製 造 な し |     |        |                   |        |      |     |     |     |           |       |     |
| 実施例5 | 製造例3の粗顔料  | なし                  | A-4 | なし     | ドライスミル            | 0.25mm | 10.3 | 32℃ | 2   | あり  | 22.7%     | 134nm | 9.0 |
| 実施例6 | 製造例3の粗顔料  | なし                  | A-4 | なし     | ダイノミル             | 0.30mm | 14.0 | 28℃ | 3   | あり  | 23.9%     | 141nm | 9.1 |
| 比較例3 | 製造例8の顔料   | なし                  | A-1 | なし     | ドライスミル            | 0.25mm | 10.3 | 32℃ | 2   | なし  | 26.4%     | 145nm | 8.9 |
| 実施例7 | 製造例4の粗顔料  | なし                  | A-2 | なし     | ドライスミル            | 0.25mm | 10.3 | 35℃ | 3   | なし  | 23.2%     | 92nm  | 9.2 |
| 実施例8 | 製造例2の粗顔料  | なし                  | A-1 | なし     | サンドミル             | 0.50mm | 7.9  | 32℃ | 5   | なし  | 18.9%     | 162nm | 9.1 |
| 比較例4 | 製造例7の顔料   | 顔 料 組 成 物 の 製 造 な し |     |        |                   |        |      |     |     |     |           |       |     |
| 実施例9 | 製造例5の粗顔料  | なし                  | A-1 | なし     | ドライスミル            | 0.25mm | 10.3 | 32℃ | 2   | なし  | 23.1%     | 95nm  | 8.9 |
| 比較例5 | 製造例10の顔料  | 顔 料 組 成 物 の 製 造 な し |     |        |                   |        |      |     |     |     |           |       |     |

#### 【0143】

＜応用例1＞（本発明の製造方法による顔料組成物を用いた捺染剤）

「リュウダイW Reducer Conc 500」 50部

（大日本インキ化学工業社製の捺染剤）

ミネラルターベン

650部

イオン交換水

300部

をビーカーに取り、ホモミキサーを用いて30分攪拌混合して、捺染糊を調製した。

## 【0144】

|                        |        |
|------------------------|--------|
| 実施例1で得た顔料組成物（顔料分13.5%） | 7.4部   |
| イオン交換水                 | 12.6部  |
| 上記捺染糊                  | 160.0部 |
| 「リュウダイW Fixer 756K-1」  | 20.0部  |

（大日本インキ化学工業社製の捺染用添加剤）

をビーカーに取り、ディスパーを用いて攪拌混合して、捺染剤を調製した。

【0145】この捺染剤を調製するに当たっては、強力な分散を必要としないため、労力エネルギーの省力化することができた。

【0146】上記カラー糊を、90メッシュスクリーンとドクターを用いて、綿サテン上に展色し、100℃で5分間乾燥させて、試験布とした。

【0147】＜応用例2＞（本発明の製造方法による顔料組成物を用いた捺染剤）

\*応用例1において、実施例1で得た顔料組成物に代えて、実施例2で得た顔料組成物6.4部を使用し、また、イオン交換水の使用量を12.6部から13.6部に変更した以外は、応用例1と同様にして捺染剤を作製し、試験布を作製した。

【0148】この捺染剤を調製するに当たっては、強力な分散を必要としないため、労力エネルギーの省力化することができた。

## 【0149】

＜比較応用例1＞（ジオキサジンバイオレット顔料を使用した捺染剤）

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| 製造例9で得たジオキサジンバイオレット顔料     | 15.0部  |
| エマルゲン911（花王社製のノニオン系界面活性剤） | 7.2部   |
| イオン交換水                    | 77.8部  |
| 3mmφガラスビーズ                | 100.0部 |

をガラスビンに取り、ペイントコンディショナーを用いて3時間分散させて、カラーベースを作製した。このカ※

※ラーベースの体積平均径は、195nmであった。

【0150】次に、

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| 上記カラーベース              | 6.7部   |
| イオン交換水                | 13.3部  |
| 応用例1で使用した捺染糊          | 160.0部 |
| 「リュウダイW Fixer 756K-1」 | 20.0部  |

（大日本インキ化学工業社製の捺染用添加剤）

をビーカーに取り、応用例1と同様にして、カラー糊を調整した。

30

【0151】比較応用例1の捺染剤は、その調製に際し、ペイントコンディショナーで3時間も強力な分散を必要とし、相当量のエネルギー及び労力を要した。

【0152】上記カラー糊を、90メッシュスクリーンとドクターを用いて、綿サテン上に展色し、100℃で5分間乾燥させて、試験布とした。

【0153】＜捺染剤の評価＞応用例1、応用例2及び比較応用例1で得た試験布について、比較例1の試験布をスタンダード布として分光光度計を用いて測定した着色力を100%とした相対着色力を表2に示した。

40

## 【0154】

## 【表2】

|        | カラーベースの<br>平均体積径 | 着色力  |
|--------|------------------|------|
| 応用例1   | 159nm            | 118% |
| 応用例2   | 220nm            | 104% |
| 比較応用例1 | 195nm            | 100% |

【0155】応用例1及び応用例2で得た捺染剤を用いて作製した試験布の着色力は、比較応用例1で得た捺染剤を用いて得た試験布の着色力を100%とした場合に、それぞれ118%及び104%と高い着色力を示した。一方、比較応用例1の捺染剤は、その調製に際し、ペイントコンディショナーで3時間も強力な分散を必要とし、相当量のエネルギー及び労力を要した割には、応用例1の捺染剤と比較して着色力に劣ることが理解できる。

【0156】《インクジェットプリンター用記録液》

＜応用例3＞（本発明の製造方法による顔料組成物を用いたインクジェットプリンター用記録液）

50

実施例 3 で得たフタロシアニンブルーの顔料組成物 5  
3. 1 部に、エチレングリコール 7. 5 部、グリセリン  
5. 0 部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル  
0. 5 部、エチレングリコールモノメチルエーテル 1  
5. 0 部、イソプロピルアルコール 3. 0 部、ジエタノールアミン 3. 0 部及びイオン交換水 1 2. 9 部を混合して顔料分 7. 5 % のシアン色のインクジェットプリンター用記録液を調製した。

【0157】この記録液を調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができ、生産性を大きく上げるとともに製造コストを削減することができた。

【0158】上記記録液を用いて、市販のピエゾ方式のプリンターを用いて、シアン色のカラー記録画像を、OHPシート及びコピー紙に記録した。この記録画像は、精細度や色濃度が高く、演色性や透明性に優れていた。また、OHPシートに記録した画像は、透明性に優れているためにカラフルな投影図を示していた。OHPシート上の記録画像を水をつけて擦っても消えることはなく、耐水性に優れていた。また、繰り返し使用しても、インクを吐出させるノズルが詰まることもなかった。

【0159】次に、このシアンの記録液中の顔料の体積平均粒子径及び 30 日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径及び粒子の沈降性を下記表 3 に示した。

【0160】下記表 3 に示した結果から応用例 3 の記録液中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、さらに粒子の沈降が見られず、従来の分散で得た顔料に比べ、貯蔵安定性及び耐沈降性に非常に優れていることが明らかである。

【0161】＜応用例 4＞（本発明の製造方法による顔\*

＜比較応用例 2＞（銅フタロシアニン顔料を使用したインクジェットプリンター用記録液）

|                          |         |
|--------------------------|---------|
| 製造例 6 で得た銅フタロシアニン顔料      | 4. 0 部  |
| 「ウオーターゾール S-744」         | 5. 0 部  |
| （大日本インキ化学工業社製の水溶性アクリル樹脂） |         |
| イオン交換水                   | 21. 0 部 |
| 3mmφガラスビーズ               | 80. 0 部 |

をガラスビンに取り、ペイントコンディショナーを用いて 2 時間分散させて、カラーベースを作製した。このカラーベースの体積平均径は、210nm であった。

【0167】次に、応用例 3 において、実施例 3 で得た顔料組成物及びイオン交換水に代えて、上記で得たカラーベース 5 6. 3 部及びイオン交換水 9. 7 部を使用した以外は、応用例 3 と同様にして、シアン色のインクジェットプリンター用記録液を調製した。

【0168】この記録液を調製するに当たっては、ペイントコンディショナーで 2 時間分散させるために、分散設備が必要で、分散させるための労力やエネルギーを必

\* 料組成物を用いたインクジェットプリンター用記録液）  
応用例 3 において、実施例 3 で得たフタロシアニンブルーの顔料組成物及びイオン交換水に代えて、実施例 4 で得た顔料組成物 4 9. 1 部及びイオン交換水 1 6. 6 部を使用した以外は、応用例 3 と同様にして顔料分 7. 5 % のシアン色のインクジェットプリンター用記録液を調製した。

【0162】この記録液を調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができ、生産性を大きく上げるとともに製造コストを削減することができた。

【0163】上記記録液を用いて、市販のピエゾ方式のプリンターを用いて、シアン色のカラー記録画像を、OHPシート及びコピー紙に記録した。この記録画像は、精細度や色濃度が高く、演色性や透明性に優れていた。また、OHPシートに記録した画像は、透明性に優れているためにカラフルな投影図を示していた。OHPシート上の記録画像を水をつけて擦っても消えることはなく、耐水性に優れていた。また、繰り返し使用しても、インクを吐出させるノズルが詰まることもなかった。

【0164】次に、このシアンの記録液中の顔料の体積平均粒子径及び 30 日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径及び粒子の沈降性を下記表 3 に示した。

【0165】下記表 3 に示した結果から、応用例 4 の記録液中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、さらに粒子の沈降が見られず、従来の分散で得た顔料に比べ、貯蔵安定性及び耐沈降性に非常に優れていることが明らかである。

【0166】

要とし、製造コストがかかった。

【0169】上記記録液を用いて、市販のピエゾ方式のインクジェットプリンターを用いて、シアンのカラー記録画像を、OHPシート、コピー紙に記録した。この記録画像は、精細度や色濃度が低く、演色性や透明性に欠けていた。また、OHPシートに記録した画像は、不透明でカラフルな投影図を示さなかった。また、繰り返し使用すると、インクを吐出させるノズルが詰まってしまった。

【0170】これらシアンの記録液中のマイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径及び 30 日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径及び粒子の沈降性を下記表 3 に示し



た。

【0171】下記表3に示した結果から、比較応用例2の記録液中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示したが、粒子の沈降が見られ、耐沈降性が\*

\*悪かった。

【0172】

【表3】

|      | 体積平均径 (nm) |     | 耐沈降性 |
|------|------------|-----|------|
|      | 貯蔵前        | 貯蔵後 |      |
| 実施例3 | 98         | 96  | ○    |
| 実施例4 | 189        | 192 | ○    |
| 比較例2 | 212        | 220 | ×    |

【0173】《自動車用水性塗料》

<応用例5> (本発明の製造方法による顔料組成物を使用した自動車用水性塗料)

実施例5で得たペリレン顔料組成物33.0部、イオン交換水27.0部、「ウオーターゾール S-751」(大日本インキ化学工業社製の水溶性アクリル樹脂)80.0部及び「サイメル303」(三井サイアナミド社製の水溶性メラミン樹脂)10.0部を攪拌混合し、自動車塗料用の水性メタリックベース塗料を作製した。

【0174】この水性メタリックベース塗料を調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができ、生産性を大きく上げるとともに製造コストを削減することができ

【0175】上記水性メタリックベース塗料に「ラセツトマイカ」(マール社製の赤色マイカ顔料)5.0部を加え、中塗水研済ダル鋼板(日本ルートサービス社製)にスプレー塗装し、80℃で10分間予備加熱した。予備加熱後、「アクリディックA-310」(大日本インキ化学工業社製のアクリル樹脂)80部及び「スーパーベッカミンL-117-60」(大日本インキ化学工業社製のメラミン樹脂)16.7部を混合して得たトップコート用クリアー塗料をスプレーし、140℃で20分間焼き付け乾燥させて、2コート1ベークのレッドマルーン色のメタリック塗装板を得た。

【0176】この塗装板は、鮮映性が高く、深み感があり、フリップフロップ性に優れていた。また、湿度100%、50℃で7日間、耐水性試験を行ったところ、吸着した樹脂のゲル化処理を行ったことで、プリスター等の発生がみられず、さらにクロスカット試験を行っても剥がれが認められず、耐水性に優れていた。

【0177】この水性メタリックベース塗料中の顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平

均粒子径を下記表4に示した。

【0178】下記表4に示した結果から、応用例5の塗料中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、貯蔵安定性に非常に優れていることが明らかである。

【0179】<応用例6> (本発明の製造方法による顔料組成物を使用した自動車用水性塗料)

応用例5において、実施例5で得た顔料組成物に代えて、実施例6で得たペリレン顔料組成物31.4部を使用し、イオン交換水の使用量を28.6部とした以外は、応用例5と同様にして、自動車塗料用の水性メタリックベース塗料を作製した。

【0180】この水性メタリックベース塗料を調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができ、生産性を大きく上げるとともに製造コストを削減することができた。

【0181】上記水性メタリックベース塗料に「ラセツトマイカ」(マール社製の赤色マイカ顔料)5.0部を加えた後、応用例5と同様にして、2コート1ベークのレッドマルーン色のメタリック塗装板を得た。

【0182】この塗装板は、鮮映性が高く、深み感があり、フリップフロップ性に優れていた。また、湿度100%、50℃で7日間、耐水性試験を行ったところ、吸着した樹脂のゲル化処理を行ったことで、プリスター等の発生がみられず、さらにクロスカット試験を行っても剥がれが認められず、耐水性に優れていた。

【0183】この水性メタリックベース塗料中の顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を下記表4に示した。

【0184】下記表4に示した結果から、応用例6の塗料中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、貯蔵安定性に非常に優れていることが明らか

である。

【0185】＜比較応用例3＞（ペリレン顔料を用いた自動車水性塗料）

応用例5において、実施例5で得たペリレン顔料組成物に代えて、比較例3で得たペリレン顔料組成物28.1部を使用し、イオン交換水の使用量を31.9部とした以外は、応用例5と同様にして自動車塗料用の水性メタリックベース塗料を作製した。

【0186】上記水性メタリックベース塗料に「ラセットマイカ」（マール社製の赤色マイカ顔料）5.0部を加えた後、応用例5と同様にして、2コート1ベークのレッドマルーン色のメタリック塗装板を得た。

【0187】この塗装板は、鮮映性が高く、深み感があり、フリップフロップ性に優れていた。また、湿度100%、50℃で7日間、耐水性試験を行ったところ、ブリストー等の発生が認められなかったが、クロスカット試験を行ったところ、剥がれが認められ、耐水性に劣っていた。

【0188】この水性メタリックベース塗料中の顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を下記表4に示した。

【0189】下記表4に示した結果から、比較応用例3の塗料中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、貯蔵安定性に非常に優れていることが明らかである。

【0190】＜応用例7＞（本発明の製造方法によるδ型インダンスロン顔料組成物を使用した自動車水性塗料）

応用例5において、実施例5で得た顔料組成物に代えて、実施例7で得たδ型インダンスロンブルー顔料組成物\*30

\*物32.3部を使用し、イオン交換水の使用量を27.7部とした以外は、応用例5と同様にして、自動車塗料用の水性メタリックベース塗料を作製した。

【0191】この水性メタリックベース塗料を調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができ、生産性を大きく上げるとともに製造コストを削減することができた。

【0192】上記水性メタリックベース塗料に「ラセットマイカ」（マール社製の赤色マイカ顔料）5.0部を加えた後、応用例5と同様にして、2コート1ベークのレッドマルーン色のメタリック塗装板を得た。

【0193】この塗装板は、鮮映性が高く、深み感があり、フリップフロップ性に優れていた。また、湿度100%、50℃で7日間、耐水性試験を行ったところ、ブリストー等の発生がみられなかったが、さらにクロスカット試験を行なった結果、ゲル化処理した顔料組成物と比較して若干剥がれが認められ、耐水性に劣っていた。

【0194】この水性メタリックベース塗料中の顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を下記表4に示した。

【0195】下記表4に示した結果から、応用例7の塗料中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、貯蔵安定性に非常に優れていることが明らかである。

【0196】

【表4】

|        | 体積平均径 (nm) |     | 耐 水 性 |         |
|--------|------------|-----|-------|---------|
|        | 貯蔵前        | 貯蔵後 | ブリストー | クロスカット  |
| 応用例5   | 128        | 132 | ○     | 100/100 |
| 応用例6   | 142        | 140 | ○     | 100/100 |
| 比較応用例3 | 148        | 143 | ×     | 80/100  |
| 応用例7   | 89         | 94  | ○     | 95/100  |

沈降性 ○：ブリストーの発生が確認できない。

×：ブリストーの発生が確認できる。

【0197】＜応用例8＞（本発明によるジメチルキナクリドン顔料組成物を使用した水性インキ）

実施例8で得たジメチルキナクリドン顔料組成物59.5部、イオン交換水12.2部、イソプロピルアルコール2.0部及び「ジョンクリル J74」（ジョンソン 50

ワックス社製のスチレンアクリル樹脂）26.3部を混合し、水性フレキシオンキを作製した。

【0198】この水性フレキシオンキを調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不

要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができた。

【0199】上記フレキシインキを用いて、厚さ0.05mmのアセテートフィルム上に、0.15mmの(N o. 6) バーコーダーを用いて塗布展色した。得られた展色フィルムの光沢や透明性は、下記比較応用例4の顔料を用いたフレキシインキを用いた場合よりも非常に優れていた。

\*

<比較応用例4> (ジメチルキナクリドン顔料を使用したフレキシインキ)

製造例7で得たジメチルキナクリドン顔料 15.0部

「ジョンクリル J61」 23.0部

(ジョンソンワックス社製のスチレンアクリル樹脂)

イオン交換水 23.0部

3mmφガラスビーズ 120.0部

をポリエチレン製ビンに取り、ペイントコンディショナーを用いて2時間分散させた後、「ジョンクリル J74」(ジョンソンワックス社製のスチレンアクリル樹脂)70.0部及びイオン交換水65.0部を追加し、ペイントコンディショナーを用いて10分間分散させて、フレキシインキを作製した。

【0203】このフレキシインキを調製するに当たっては、ペイントコンディショナーで2時間分散させるために、分散設備が必要で、分散させるための労力やエネルギーを必要とし、製造コストがかかった。

【0204】上記フレキシインキを用いて、厚さ0.05mmのアセテートフィルム上に、0.15mmの(N o. 6) バーコーダーを用いて塗布展色した。得られた展色フィルムの光沢や透明性は、実施例8のフレキシインキを用いた場合よりも劣っていた。

【0205】このフレキシインキの顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径及び粒子の沈降性を表5に示した。比較応用例4のフレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵後大きく凝集傾向を示し安定性が悪かった。

【0206】<応用例9> (本発明の製造方法によるベンツイミダゾロン顔料組成物を使用した水性インキ)

実施例9で得たベンツイミダゾロン顔料組成物48.7※

<比較応用例5> (ベンツイミダゾロン顔料を使用したフレキシインキ)

製造例10で得たベンツイミダゾロン顔料 15.0部

「ジョンクリル J61」 23.0部

(ジョンソンワックス社製のスチレンアクリル樹脂)

イオン交換水 23.0部

3mmφガラスビーズ 120.0部

を、ポリエチレン製ビンに計り取り、ペイントコンディショナーを用いて2時間分散させた後、「ジョンクリル J74」(ジョンソンワックス社製のスチレンアクリル樹脂)70.0部及びイオン交換水65.0部を追加し、ペイントコンディショナーを用いて10分間分散させて、フレキシインキを作製した。

【0212】このフレキシインキを調製するに当たって

\*【0200】この水性フレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を下記表5に示した。

【0201】下記表5に示した結果から、応用例8のフレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、貯蔵安定性に非常に優れていることが明らかである。

\* 【0202】

※部、イオン交換水23.0部、イソプロピルアルコール2.0部及び「ジョンクリル J74」(ジョンソンワックス社製のスチレンアクリル樹脂)26.3部をガラス棒で混合して、水性フレキシインキを作製した。

【0207】この水性フレキシインキを調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができた。

【0208】上記フレキシインキを用いて、厚さ0.05mmのアセテートフィルム上に、0.15mmの(N o. 6) バーコーダーを用いて塗布展色した。得られた展色フィルムの光沢や透明性は、比較応用例5の顔料を用いたフレキシインキを用いた場合よりも優れていた。

【0209】この水性フレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を下記表5に示した。

【0210】下記表5に示した結果から、応用例9のフレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、従来の分散法で得た顔料に比べ、貯蔵安定性に非常に優れていることが明らかである。

【0211】

は、ペイントコンディショナーで2時間分散させるために、分散設備が必要で、分散させるための労力やエネルギーを必要とし、製造コストがかかる。

【0213】上記フレキシインキを用いて、厚さ0.05mmのアセテートフィルム上に、0.15mmの(N o. 6) バーコーダーを用いて塗布展色した。得られた展色フィルムの光沢や透明性は、応用例9のフレキシ

ンキを用いた場合よりも劣っていた。

【0214】このフレキシインキの顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を下記表5に示した。

【0215】下記表5に示した結果から、比較応用例5のフレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵後大きくなり凝集の傾向を示し、さらにニス分かれが見られ、安定性が悪かった。

【0216】

【表5】

|        | 体積平均径 (nm) |     |
|--------|------------|-----|
|        | 貯蔵前        | 貯蔵後 |
| 応用例8   | 169        | 158 |
| 比較応用例4 | 210        | 245 |
| 応用例9   | 96         | 93  |
| 比較応用例5 | 260        | 340 |

【0217】

\*

\*【発明の効果】本発明の顔料組成物は、粗顔料から直接微細な水性分散体を製造することができ、粗顔料から顔料にするための製造工程を短縮し、エネルギーや労力、コストを下げることができる。

【0218】また、本発明の顔料組成物を用いた水性着色液を調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができる。

【0219】さらに、本発明の水性着色液を用いた場合、貯蔵安定性や耐水性に非常に優れ、精細度や色濃度が高く、演色性や透明性、鮮映性、光沢等に優れた塗膜を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 B 67/46

C 0 9 B 67/46

B

C 0 9 C 3/00

P B Q

C 0 9 C 3/00

P B Q

3/10

P B Z

3/10

P B Z

C 0 9 D 11/00

P T F

C 0 9 D 11/00

P T F

P T Z

P T Z